

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

MOŽNOSTI ODBOURÁVÁNÍ SYNTETICKÝCH
MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK
SE ZAMĚŘENÍM NA BIODEGRADACE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MIROSLAVA ZICHOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

MOŽNOSTI ODBOURÁVÁNÍ SYNTETICKÝCH MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK SE ZAMĚŘENÍM NA BIODEGRADACE

DEGRADATION POSSIBILITIES OF SYNTHETIC MACROMOLECULAR MATERIALS
CENTRED ON BIODEGRADATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MIROSLAVA ZICHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. LIBOR BABÁK, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

FCH-BAK0199/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie potravin a biotechnologií

Student(ka)

Zichová Miroslava

Studijní program

Chemie a technologie potravin (B2901)

Studijní obor

Biotechnologie (2810R001)

Vedoucí bakalářské práce

Ing. Libor Babák, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Možnosti odbourávání syntetických makromolekulárních látek
se zaměřením na biodegradace

Zadání bakalářské práce:

1. Mechanická, chemická a fyzikálně-chemická degradace
2. Biodegradace
3. Možnosti mikrobiální degradace konkrétních látek

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Miroslava Zichová
student(ka)

Ing. Libor Babák, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá možnostmi odbourávání syntetických makromolekulárních látek. Je zde popsána degradace mechanická, chemická a fyzikálně-chemická, práce se však zaměřuje hlavně na biodegradaci. Biodegradace polymeru je jeho rozklad pomocí mikroorganismů.

Cílem této práce je poukázat na výhody biodegradace oproti jiným degradačním metodám a dále uspořádat získané poznatky o biodegradaci konkrétních makromolekulárních látek.

Jsou zde shrnuty poznatky o degradaci polyuretanů tvořících výjimku mezi syntetickými polymery, které jsou většinou odolné vůči biodegradaci. Pozornost je také věnována plastům se zkrácenou životností.

ABSTRACT

This work deals with the degradation possibilities of synthetic macromolecular materials. Mechanical, chemical and chemo-physical degradation is described, but the work is focused on biodegradation. Polymer biodegradation is its decomposition by microorganisms.

The aim of the work is to show the advantages of biodegradation and to arrange the knowledge acquired about the biodegradation of particular macromolecular materials.

There is resumed the information about the degradation of polyurethanes as an exception among synthetic polymers, which are mostly resistant to biodegradation. Attention is also paid to biodegradable polymers.

KLÍČOVÁ SLOVA

biodegradace, mikroorganismus, polymer

KEYWORDS

biodegradation, microorganism, polymer

ZICHOVÁ, M. *Možnosti odbourávání syntetických makromolekulárních látek se zaměřením na biodegradace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 34 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Libor Babák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

OBSAH

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | ÚVOD | 7 |
| 2 | MECHANICKÁ, CHEMICKÁ A FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÁ DEGRADACE..... | 8 |
| 2.1 | Syntetické makromolekulární látky | 8 |
| 2.2 | Degradace..... | 8 |
| 2.2.1 | Mechanická degradace | 9 |
| 2.2.2 | Chemická degradace | 9 |
| 2.2.3 | Fyzikálně-chemická degradace | 10 |
| 2.2.3.1 | Fotodegradace | 10 |
| 2.2.3.2 | Termodegradace | 10 |
| 2.2.3.3 | Pyrolýza..... | 11 |
| 2.2.3.4 | Oxidace..... | 11 |
| 3 | BIODEGRADACE | 12 |
| 3.1 | Průběh biodegradace | 12 |
| 3.2 | Předpoklady biodegradace | 13 |
| 3.3 | Růst mikroorganismů při biodegradaci | 13 |
| 3.4 | Přízpůsobení..... | 14 |
| 3.5 | Vliv prostředí na biodegradaci | 14 |
| 3.5.1 | Živiny | 14 |
| 3.5.2 | Dostupnost kyslíku | 15 |
| 3.5.3 | Teplota prostředí | 15 |
| 3.5.4 | pH prostředí..... | 15 |
| 3.6 | Faktory ovlivňující biodegradaci | 15 |
| 3.6.1 | Molekulová hmotnost, konfigurace řetězce | 15 |
| 3.6.2 | Krystalinita | 16 |
| 3.6.3 | Hustota polymerní sítě | 16 |
| 3.6.4 | Typ funkčních skupin a substituentů..... | 16 |
| 3.6.5 | Aditiva..... | 16 |
| 3.7 | Plasty se zkrácenou životností..... | 16 |
| 3.8 | Testování biodegradability | 17 |
| 3.8.1 | Screening testy | 18 |
| 3.8.1.1 | Sturmův test..... | 18 |
| 3.8.1.2 | Head-space test..... | 19 |
| 3.8.1.3 | Anaerobní degradace..... | 19 |
| 3.8.2 | Testy v reálných podmínkách | 19 |
| 3.8.2.1 | Test v prostředí kompostu | 19 |
| 3.8.2.2 | Standardní kompostovací test..... | 19 |
| 3.8.2.3 | CO ₂ kompostovací test | 19 |
| 3.9 | Využití biodegradací | 19 |
| 3.9.1 | Kompostování | 20 |
| 4 | MOŽNOSTI MIKROBIÁLNÍ DEGRADACE KONKRÉTNÍCH LÁTEK..... | 21 |
| 4.1 | Polyuretany..... | 21 |
| 4.1.1 | Biodegradace uretanové vazby..... | 22 |
| 4.1.2 | Biodegradace PUR na bázi polyesteru | 22 |
| 4.1.2.1 | Biodegradace plísněmi | 22 |
| 4.1.2.2 | Biodegradace bakteriemi..... | 23 |
| 4.1.3 | Biodegradace PUR na bázi polyetheru..... | 23 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.2 | Termoplastické polyolefiny..... | 24 |
| 4.2.1 | Polyethylen..... | 24 |
| 4.2.2 | Polyvinylchlorid | 25 |
| 4.2.3 | Polystyren..... | 25 |
| 4.3 | Plasty se zkrácenou životností..... | 26 |
| 4.3.1 | Alifatické polyestery | 26 |
| 4.3.1.1 | Kyselina polymléčná | 26 |
| 4.3.1.2 | Poly-ε-kaprolakton | 27 |
| 4.3.1.3 | Polybutylen sukcinát | 27 |
| 4.3.2 | Aromaticko-alifatické kopolyestery | 27 |
| 4.3.3 | Modifikovaný polyethylentereftalát | 28 |
| 4.3.4 | Ethylenvinylalkohol | 28 |
| 4.3.5 | Polyvinylalkohol | 28 |
| 5 | ZÁVĚR..... | 30 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 31 |

1 ÚVOD

Pokrok vědy a techniky v průběhu minulého století významně přispěl k pohodlí našeho života. Bylo vyvinuto mnoho druhů syntetických makromolekulárních látek, které se začaly používat místo přírodních materiálů, například přírodních vláken či dřeva. Syntetické polymery jsou dnes běžně využívány ve všech oblastech lidské činnosti. V dnešní době je ročně na celém světě vyprodukováno asi 150 milionů tun plastů a jejich produkce i spotřeba nadále roste. Většina polymerů je ropného původu, s jejich zvyšující se produkcí tedy roste i spotřeba ropy. Jedna z výhod syntetických makromolekulárních látek je, že jejich odolnost a trvanlivost je oproti přírodním materiálům mnohem větší. Na druhou stranu, tyto vlastnosti v kombinaci s dramaticky se zvyšující produkcí způsobují narůstající problém v odpadovém hospodářství.

Možným řešením tohoto závažného problému týkajícího se životního prostředí a také fosilních zdrojů je recyklace odpadních polymerních materiálů. Recyklace polymerních látek se stala velmi populární. Ovšem i přesto, že byly vyvinuty efektivní metody recyklace, není toto řešení samo o sobě dostačující. Není vždy možné obnovit všechny použité materiály. Navíc, recyklací se spotřebovává významné množství tepelné energie. Donekonečna se tyto materiály také recyklovat nemohou, odpad je tedy nakonec spálen.

Přihlédnutím k těmto faktům je pochopitelná výhoda biodegradace polymerů, které jsou odbourávány mikroorganismy bez spotřeby tepelné energie. O biodegradaci syntetických makromolekulárních látek je zatím známo relativně málo. Důvodem je jednak poměrně nedávné vyvinutí a výroba těchto materiálů a dále pomalé odbourávání v přirozeném prostředí. Téma biodegradace proto získává čím dál větší pozornost. Z hlediska biotechnologického je hlavní snahou dnešní vědy v oblasti biodegradací zmapovat rozšíření mikroorganismů v přírodě, izolace nových mikroorganismů, objevování nových enzymů a také klonování genů pro enzymy biodegradující syntetické polymery.

2 MECHANICKÁ, CHEMICKÁ A FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÁ DEGRADACE

2.1 Syntetické makromolekulární látky

Syntetické makromolekulární látky, také nazývané polymery, jsou molekuly o vysoké molekulové hmotnosti složené z příslušných základních stavebních jednotek – monomerů, které se pravidelně opakují. Jsou to látky, které nejsou přírodního původu, ale které byly připraveny chemickou syntézou.

Polymery lze charakterizovat podle různých hledisek, a to:

1. podle vzniku:
 - *polymerací* - monomery reagují za vzniku polymeru bez vedlejších produktů,
 - *polykondenzací* - dva různé monomery s minimálně dvěma funkčními skupinami reagují za vzniku polymeru a vedlejšího produktu - nízkomolekulární látky,
 - *polyadící* - reakce dvou různých monomerů, vedlejší produkt nevzniká,
 - *kombinací předchozích reakcí* nebo *modifikací polymerů*
2. podle tvaru molekuly:
 - *lineární* - základní stavební jednotky jsou uspořádány za sebou jedním směrem,
 - *rozvětvené* - lineární vlákno je rozvětvené,
 - *zesíťované* - lineární řetězce jsou spojeny příčnými vazbami,
 - *prostorově zesíťované* - základní stavební jednotky se vážou do prostorové sítě
3. podle chování při zahřívání
 - *termoplasty* - zahříváním měknou, až taví, po ochlazení opět získávají původní vlastnosti,
 - *termosety (reaktoplasty)* - při prvním zahřátí se stávají plastickými, po dalším zahřívání plasticitu nenávratně ztrácejí [1, 2]

2.2 Degradace

Degradace je nevratný rozkladný proces, který způsobuje podstatné změny struktury daného materiálu.

Polymery podléhají dvěma degradačním etapám. První probíhá při výrobě a zpracování polymeru, kdy je tavenina vystavena jednak vysoké teplotě a zároveň mechanickému namáhání. Zpracování taveniny polymeru proto může značně ovlivnit dlouhodobou stabilitu materiálu v pevném stavu. Druhá etapa probíhá v průběhu života polymeru, kdy je vystaven mnoha vnějším vlivům. Tyto vlivy působí na strukturu, každý jiným mechanismem, a ovlivňují tak jinou strukturní úroveň. Tyto vlivy mohou být fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické a biologické. [1]

2.2.1 Mechanická degradace

Při mechanické degradaci dochází k rozpadu řetězce makromolekuly a jeho zkracování působením mechanických vlivů. Polymer může být mechanicky degradován dvěma způsoby, a to obráběcím procesem (nejčastěji mletí, hnětení, válcování) nebo ultrazvukem. [1, 3]

Odpadní polymery jsou pro recyklaci většinou použitelné až v rozdrčeném stavu. Při drčení nejprve dochází k destrukci ve slabších místech struktury materiálu. K další destrukci již jemnějších částic jsou nutné silnější impulzy, čímž se při zmenšování rozměrů částic zvětšují nároky na spotřebu energie. Současně se zvětšuje přeměna mechanické energie na teplo, které přejímá drt', drticí zařízení a nejbližší okolí. Odváděním tepla, které vzniká při drčení, lze zabránit povrchové degradaci částic polymeru a dosáhnout efektivního využití drticího zařízení. Proto se u polymerních materiálů s elastickými vlastnostmi uplatňuje kryogenní drčení (drčení v podchlazeném stavu). Vlivem podchlazení dochází k přeměně většího podílu práce na energii drčení, a tím k vzrůstu výkonnosti drticího zařízení. U reaktoplastů obvykle stačí jen chlazení vzduchem, aby teplota materiálu nepřekročila 30 °C. Nejjednodušší metodou pro kryogenní drčení termoplastů je přímé vstřikování kapalného dusíku do pracovního prostoru drticího stroje. [4]

Mechanismus tohoto typu degradace je většinou radikálový, ale může probíhat i iontově, a to v případech, kdy jsou v makromolekule méně pevné iontové vazby nebo když je pevnost iontových vazeb snížena polaritou prostředí. Při radikálovém mechanismu se celý polymer nejdříve rozpadne na dva radikály, které pak mohou vstupovat do různých následných reakcí. [1, 3]

Degradace ultrazvukem má stejný mechanismus, provádí se však v roztoku. Při destrukci materiálu se uplatňuje kavitační efekt. Degradální účinky jsou vyvolány rázy při zániku kavitačních bublin, které působí na okolní molekuly polymeru, a tím se destrukce materiálem šíří. [2]

Rychlost mechanické degradace závisí hlavně na frekvenci pohybu, teplotě, přítomnosti kyslíku a na složení a struktuře polymeru. [1]

2.2.2 Chemická degradace

Chemická degradace je rozklad polymeru na produkty o nižší molekulové hmotnosti nebo až na monomerní jednotky pomocí chemických činidel.

Praktického významu nabyly procesy založené na rozkladu polymerů účinkem vybraných nízkomolekulárních látek, označované jako solvolýza. Tímto způsobem je možné degradovat zejména polykondenzáty. Podstatou solvolytické degradace je obrácení vratné polykondenzační reakce směrem k odbourávání monomerních jednotek z řetězců polymeru. Velký praktický význam má tento postup pro recyklaci PET, hlavně v souvislosti se stále se zvyšujícím objemem odpadního PET z nápojových lahví. Kromě solvolýzy mohou být lineární polyestery rozkládány také na principu reesterifikace přebytkem příslušného diolu. Výsledkem takového rozkladu je směs oligomerů. [5]

Chemická činidla (voda, alkoholy, amoniak,...) způsobují nalomení hlavního řetězce a jeho zhroucení. Hydrolýze podléhají vodorozpustné polymery snadno, zatímco ve vodě nerozpustné polymery jsou takto degradovány pouze na povrchu. Další činitele způsobující degradaci polymeru jsou ozon, kyseliny, zásady a halogeny. Odolnost proti kyselinám a zásadám snižují hydroxylové, esterové, nitridové a jiné polární skupiny na řetězci polymeru. Odolnost vůči organickým rozpouštědlům závisí na polaritě polymeru a rozpouštědla.

Polymer s polárními skupinami podléhá polárním rozpouštědlům a naopak. Polymery mohou být napadány také nečistotami z ovzduší (NO_2 , SO_2). [1, 3]

Pro odolnost proti chemickým činidlům je důležité, zda je polymer v krystalickém či amorfním stavu. Odolnost zvyšuje krystalická struktura. [1] Obecně platí, že čím více funkčních skupin polymer obsahuje, tím snadněji u nich degradace probíhá. [6]

Jestliže chceme zvýšit účinnost degradace polymeru při působení chemickým činidlem, je výhodné současně polymer vystavit účinku mechanického namáhání. [1]

Po chemické degradaci je možné takto získané suroviny znovu zpracovat. Nejvýznamnější výhodou tohoto způsobu recyklace jsou poměrně nízké nároky na vstupní čistotu odpadních polymerů. Nevýhodou jsou naopak relativně vysoké investiční nároky na technologické zařízení a praktická uskutečnitelnost jen v podmínkách chemického průmyslu ve spojení s již existujícími procesy (např. s polymerační jednotkou). [7]

2.2.3 Fyzikálně-chemická degradace

2.2.3.1 Fotodegradace

Fotodegradace je oxidační destrukce aktivovaná zářením, nejčastěji ultrafialovým (290 – 400 nm). Záření dopadající na ozařovaný polymer může být jeho povrchem odraženo, rozptýleno, propuštěno nebo absorbováno. Fotochemické změny probíhají tehdy, je-li absorbováno světelné záření o určité vlnové délce. Absorpcí světelného záření se zvětší energie makromolekuly, která se dostává do vyššího energetického stavu. Nejvíce absorbované energie se spotřebuje na převod elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Zbytek této energie je využit na tvorbu volných radikálů. Takto vzniklé radikály způsobují řadu následných reakcí, při kterých vznikají radikály další. Všechny radikály mohou rekombinovat a dále se rozpadat za vzniku konečných produktů, jimiž jsou hydroxidy, peroxidy, ketony, aldehydy, karboxyly a CO_2 . Proces je doprovázen poklesem molekulové hmotnosti nebo síťováním. Vzniklé karbonylové skupiny proces fotooxidace urychlují, protože silně absorbují záření o délkách 280 – 320 nm, a tak působí jako fotosenzibilátory. [2, 6, 8]

2.2.3.2 Termodegradace

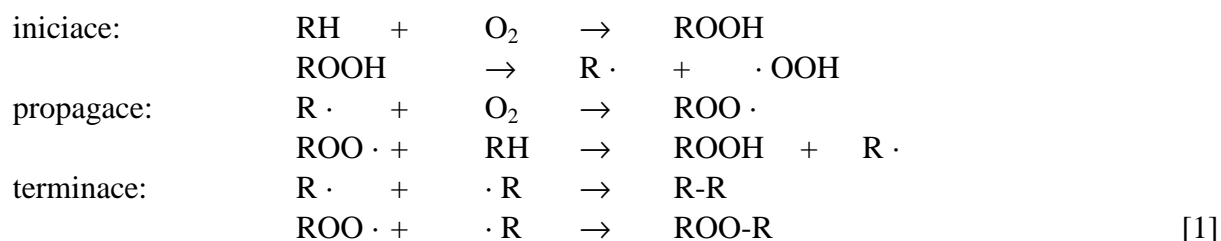
Polymery jsou velmi citlivé na teplo. Je to způsobeno malou pevností kovalentních vazeb, které tvoří polymerní strukturu. Účinek zvýšené teploty se může u polymerů projevit dvojitým způsobem. V prvním případě polymer měkne, nebo se přijatým teplem zvýší kinetická energie makromolekulárního řetězce natolik, že překoná přitažlivé síly a polymer se začne chovat jako kapalina. Ve druhém případě dochází ke změně struktury polymeru. Některé polymery se štěpí na nízkomolekulární produkty, případně až na monomery, aniž se změní jejich chemické složení - depolymerují. Tento způsob degradace u některých polymerů probíhá tzv. zipovým mechanismem, kdy se z konců polymerních řetězců postupně odštěpují monomerní jednotky. Takový mechanismus tepelné degradace vykazuje např. polystyren. Jiné molekuly se vlivem tepla štěpí a reagují s dalšími molekulami, přičemž dochází ke změně chemického složení. K depolymeraci dochází u polymerů, jejichž makromolekuly neobsahují skupiny schopné chemicky reagovat při teplotách depolymerace, nebo je-li jejich vazebná energie značně vysoká. [1, 8]

2.2.3.3 Pyrolýza

Pyrolýza je tepelné štěpení makromolekulárních sloučenin při zachování hodnotných vazeb mezi uhlíkem a vodíkem. Tento proces je založen na současném působení tepla, oxidu uhelnatého a vody. Produkty pyrolýzy jsou benzín, plynový olej, těžký olej, oleje s vysokým obsahem alkanů, vodík, metan aj. Technologický proces představuje bezodpadový uzavřený cyklus. Toto surovinové zpracování polymerních odpadů probíhá bez možnosti úniku škodlivých emisí do atmosféry a bez znečištění půdy a vody. [1, 4]

2.2.3.4 Oxidace

Prakticky všechny polymerní materiály podléhají na vzduchu samovolným oxidačním reakcím. Jedná se o autokatalytický proces. Oxidační degradace polymerů je řetězová reakce volných radikálů, při níž nejdříve vznikají peroxidické sloučeniny, které reakci iniciují a které jsou současně jejími katalyzátory. V další fázi se tyto sloučeniny štěpí na směs kyslíkatých produktů. Průběh autooxidace polymeru RH lze jednoduše popsat tímto schématem:



Řízená oxidace probíhá také spontánně za standardní teploty a tlaku. Působení oxidačního činidla (manganistan draselný, kyselina sírová, kyselina dusičná,...) na polymer vede ihned k oxidaci. Stopové množství kovů či nečistoty v polymeru mohou oxidaci katalyzovat. [3]

Spalování je speciální případ oxidační degradace, při níž nejdříve vznikají těkavé organické produkty, které se v plynné fázi prudce oxidují. Tento způsob degradace polymerů je snadno realizovatelný a celkem běžný především proto, že všechny polymerní materiály jsou snadno spalitelné (při teplotách okolo 900 °C). Navíc je i ekonomický, a to tehdy, když se odpadového tepla využívá pro výrobu páry nebo elektrické energie. Jeho nevýhodou je však to, že část exhalací může být agresivní a musí se ze spalin nákladně odstraňovat. [1]

3 BIODEGRADACE

Biodegradace, neboli biologický rozklad, je speciálním případem degradace, při kterém dochází k rozkladu polymeru působením biologických činitelů, přesněji enzymatickým působením živých organismů. Termín je často používán ve spojení s ekologií, odpadovým hospodářstvím a bioremediací. [9]

Polymery jsou tedy potenciální substráty pro heterotrofní mikroorganismy. Biodegradace polymeru může být důsledkem samotného působení mikroorganismů, avšak častěji jde o kombinaci více degradačních procesů. Enzymatická degradace je značně pomalý proces, na počátku může být i zcela nemožný, proto nastupuje až po tzv. abiotické degradaci, např. fotolýze, fotooxidaci, hydrolyze nebo mechanické degradaci apod. První krok degradačního procesu – redukce molekulové hmotnosti – je limitujícím faktorem biodegradace polymerů. Obecně, čím vyšší je molekulová hmotnost, tím se degradabilita pomocí mikroorganismů snižuje. Vysoká molekulová hmotnost totiž způsobuje výrazný pokles rozpustnosti, což snižuje možnost napadení mikroorganismy. Naproti tomu, monomery, dimery a oligomery opakující se polymerní jednotky jsou degradovány již snáz. Z tohoto důvodu enzymatické degradaci často předchází degradace abiotická, čímž se molekulová hmotnost polymeru sníží. Také konkurence abiotických a biologických procesů usnadňuje degradabilitu polymerů. [9, 10]

3.1 Průběh biodegradace

Biodegradace probíhá ve dvou krocích: depolymerace makromolekuly a mineralizace. Těchto procesů se aktivně zúčastňují dvě kategorie enzymů – extracelulární a intracelulární enzymy. Během degradace extracelulární enzymy štěpí polymer na kratší řetězce nebo oligomery, dimery a monomery, které jsou dostatečně malé, aby prošly semipermeabilní vnější membránou a mohly být využity jako zdroj uhlíku a energie. Tento proces se nazývá depolymerace. Jestliže je konečným produktem biodegradace anorganická molekula (CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2 , H_2 ,...), degradace se nazývá mineralizace. Běžně uznávaným pravidlem je, že čím větší je podobnost polymeru přírodní makromolekule, tím snadněji bude polymer degradován a mineralizován. Degradace polymeru zřídka dosáhne 100 %, což je způsobeno tím, že malá část polymeru je inkorporována do mikrobiální biomasy, humusu nebo jiného přírodního produktu. [10]

Převládající skupina mikroorganismů a dráha odbourávání spojené s degradací jsou často determinovány podmínkami prostředí. Pokud je dostupný kyslík, za rozklad polymeru jsou zodpovědné hlavně aerobní mikroorganismy, naopak, za anaerobních podmínek jsou za rozklad zodpovědné anaerobní druhy. Aerobní procesy poskytují mnohem více energie, a podporují tak větší populaci mikroorganismů než anaerobní, protože kyslík je efektivnějším akceptorem elektronů než například CO_2 . [9, 10]

Proces biodegradace může být shrnut následujícími rovnicemi (1) a (2):

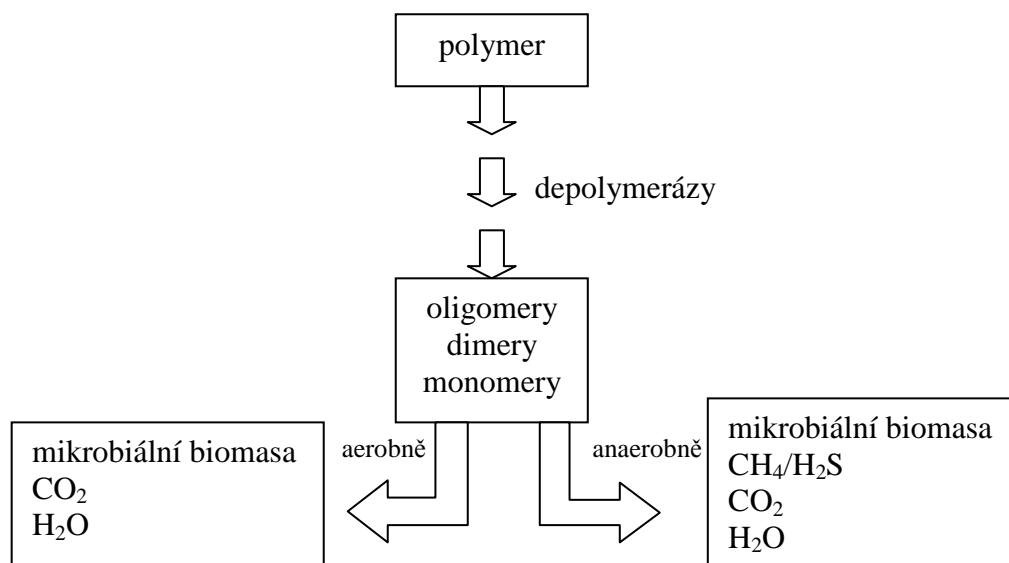
za aerobních podmínek:



za anaerobních podmínek:



Kompletní biodegradace nastává, když nezůstává žádný zbytkový uhlík, tzn., že původní polymer je úplně přeměněn na plynné produkty a minerály. Jak již bylo zmíněno, tento jev nastává velmi zřídka. V průběhu mikrobiální degradace uhlíkatého substrátu je určitá část uhlíku asimilována a stává se součástí buňky, jinými slovy se podílí na vytváření buněčné biomasy. Asimilovaný uhlík je zbylý uhlík substrátu, který zůstane po odečtu uhlíku, jenž byl buňkou mineralizován. Procento uhlíkatého substrátu, který je buď asimilován nebo mineralizován, často závisí na druhu mikroorganismu, který byl k degradaci použit, na typu využívaného substrátu, na teplotě a pravděpodobně i na jiných faktorech prostředí, v němž biodegradace probíhá. [11, 12]



Obr. 1: Schéma procesu biodegradace [10]

3.2 Předpoklady biodegradace

K uskutečnění biodegradace v určitém prostředí musí být splněny některé předpoklady:

- existence mikroorganismu s vhodným enzymatickým vybavením
- mikroorganismus musí být přítomen v prostředí, kde se polymer nachází
- organická látka musí být pro mikroorganismus dostupná (např. rozpustná ve vodě)
- mikroorganismy musí poskytovat možnost penetrace organické látky či jejích frakcí přes membránu, protože pro biodegradaci jsou nutné i vnitrobuněčné enzymy
- vhodné fyziologické podmínky prostředí pro namnožení a aktivitu mikroorganismů (teplota, vlhkost, množství kyslíku,...)

Pokud tedy polymer odolává biodegradaci, nebyl splněn některý z výše uvedených předpokladů nebo neexistuje mikroorganismus s dostatečnou degradační kapacitou, případně degradace probíhá velmi pomalu. [12]

3.3 Růst mikroorganismů při biodegradaci

Proces biodegradace organických látek je velmi často vázán na růst mikroorganismů. To se projevuje zvýšením počtu bakteriálních buněk nebo biomasy mikroorganismů v prostředí. V případě, že opravdu jde o využívání organického substrátu jako zdroje uhlíku a energie pro růst mikroorganismů, musí být současně pozorováno významné snižování koncentrace dané

organické sloučeniny. Vymizení tohoto zdroje uhlíku a energie pak následně vede k poklesu počtu buněk či snížení biomasy degradujících mikroorganismů. Pokud se koncentrace dané organické látky významně nemění, znamená to, že mikroorganismy využily pro svůj růst jiný zdroj uhlíku a energie. [12]

Pro biodegradaci organických látek vázanou na růst mikroorganismů je charakteristická mineralizace organického substrátu. Substrát je přeměňován až na CO_2 , složky buňky a na produkty, které jsou typické pro danou metabolickou dráhu. V přirozeném prostředí však mineralizace substrátu nemusí znamenat, že je vázána na růst buněk a naopak, produkce CO_2 nemusí být u nerostoucí populace vždy vázána na mineralizaci sledovaného organického substrátu. V přirozeném prostředí je vždy nutné vidět produkci CO_2 ve vzájemném komplexním působení více mikrobiálních druhů, které společně mohou uskutečňovat velmi pomalou mineralizaci materiálu. Jestliže je organická látka degradována hlavními metabolickými drahami mikroorganismu, mohou na daném zdroji uhlíku tyto mikroorganismy růst. Pokud organická látka nemůže být napadena enzymy mikroorganismu, pak nemůže sloučenina sloužit ani jako zdroj uhlíku a energie a biosyntetické pochody v buňce nemohou probíhat. V některých případech postačí, když je tato látka pozměněna např. abioticky nebo enzymem jiného mikroorganismu, tím se může stát využitelným substrátem v hlavních metabolických drahách degradujícího mikroorganismu. [12]

3.4 Přizpůsobení

Během procesu biodegradace se může u některých organických sloučenin vyskytnout období, ve kterém nedochází k jejich zjevnému rozkladu. Tento časový interval je označován jako období přizpůsobování, neboli fáze adaptace či lag fáze. Je to čas, který uplyne od vyskytnutí se látky v prostředí do prvního úbytku této látky. V tomto období není pozorována žádná změna v koncentraci látky. Délka lag fáze bývá velmi variabilní, může se pohybovat v rozmezí hodin až měsíců. Délka tohoto období je ovlivněna jednak degradovanou látkou a její koncentrací, jednak podmínkami prostředí (teplota, provzdušnění, přítomnost živin a stopových prvků, popř. jiných, často těžce definovatelných faktorů). Za anaerobních podmínek bývá fáze přizpůsobení delší v porovnání s podmínkami aerobními. Pokud dojde k opakovanému styku mikroorganismu s degradovanou látkou již po ukončeném období přizpůsobení, pak následující druhé období přizpůsobení se výrazně zkracuje nebo může dokonce chybět. Zkrácení či vymizení lag fáze po opakované kontaminaci je vysvětlováno dostatečným počtem buněk degradujících mikroorganismů vytvořených v průběhu prvního využívání degradované látky. Mezi faktory ovlivňující délku období přizpůsobování patří hlavně teplota prostředí. Při nízkých teplotách se lag fáze prodlužuje. [12, 13]

3.5 Vliv prostředí na biodegradaci

Aktivita a přežívání mikroorganismů v prostředí je ovlivněna řadou faktorů. Mezi velmi důležité parametry ovlivňující průběh biodegradace patří obsah živin, dostupnost kyslíku, teplota prostředí a pH prostředí. [12, 13]

3.5.1 Živiny

Pro růst heterotrofních bakterií a hub je nezbytný nejen zdroj uhlíku a energie (organická látka), ale někdy také jiné prvky a akceptory elektronů. Pro aerobní mikroorganismy je

akceptorem vodíku a elektronů kyslík, pro anaerobní druhy může být akceptorem nitrát, sulfát, CO₂, železité ionty nebo organické sloučeniny. Některé bakterie a houby vyžadují navíc specifické růstové faktory, zejména aminokyseliny, vitamíny skupiny B, vitamíny rozpustné v tucích nebo jiné organické molekuly. Nedostatek těchto látek v prostředí brání růstu mikroorganismů a snižuje rychlost biodegradace organické uhlíkaté látky. Růst mikroorganismů musí být často stimulován přidavkem anorganických sloučenin dusíku a fosforu. Jako zdroj dusíku a fosforu mohou být využívány i složky dané organické látky, pokud tyto prvky obsahuje. Dynamika množení a odumírání buněk, jejich konzumace predátory a parazity, vede za přirozených podmínek ke koloběhu těchto látek v prostředí a směřuje k navození rovnováhy vedoucí k cílené degradaci materiálu. [12]

3.5.2 Dostupnost kyslíku

Aerobní biodegradace, která je závislá na přítomnosti kyslíku, je mnohem rychlejší než anaerobní biodegradace. Nevýhodou anaerobní degradace je relativně dlouhá doba aklimatizace mikroorganismů k využívání daného materiálu, pomalý průběh transformace a hromadění organických produktů, které mohou být často rozloženy pouze aerobně. [12, 13] Anaerobní degradace by se však mohla stát důležitým nástrojem bioremediace, pokud se tomuto procesu podaří více porozumět. [13]

3.5.3 Teplota prostředí

Ve většině případů platí, že rozklad probíhá lépe při vyšších teplotách, kdy je materiál dostupnější pro mikroorganismus. [12, 13]

3.5.4 pH prostředí

pH ovlivňuje rozpustnost látek, většina biodegradací se uskutečňuje při neutrálním pH. V některých případech reakce probíhá v širokém rozmezí pH, a to zvláště tehdy, pokud se degradace účastní více druhů organismů. Kyselé podmínky upřednostňují houby, které obvykle degradují pomaleji než bakterie. [13]

3.6 Faktory ovlivňující biodegradaci

Predikci biodegradability různých materiálů se v současné době věnuje značná pozornost. Biodegradabilita, což je schopnost látky být rozložena nebo transformována organismy, úzce souvisí s chemickou strukturou. Biodegradabilita polymeru tedy závisí nejen na molekulové hmotnosti, ale i konfiguraci, konformaci, větvení, krystalinitě, hustotě polymerní sítě a typu funkčních skupin a substituentů a také na různých přísadách, používaných při výrobě polymerů. [9, 12]

3.6.1 Molekulová hmotnost, konfigurace řetězce

Biodegradabilita makromolekuly závisí na její velikosti a větvení. Čím vyšší má molekulovou hmotnost, tím je rychlost biodegradace nižší. Rozvětvené polymery jsou odolnější k napadení mikroorganismy než lineární, protože enzymy působí specificky vzhledem ke konfiguraci a chemické struktuře polymerního řetězce. Degradace polymerů, které jsou tvořeny opakujícími

se jednotkami monomerů, probíhá od konců polymeru postupně dále po řetězci. Produkty rozkladu jsou odštěpené monomery nebo jiné nízkomolekulární látky. Pokud jsou v polymeru přítomny vazby, které se rozkládají enzymaticky katalyzovanou hydrolýzou, štěpí se pouze tyto vazby. Produkty takovéto degradace jsou pak fragmenty o různé molekulové hmotnosti. Jiné vazby v okolí rozkládané vazby enzymatickou degradaci příliš neovlivňují. [14]

3.6.2 Krystalinita

Krystalinita hraje důležitou roli v degradačním procesu polymeru. Degradace enzymy probíhá v amorfních částech polymeru přednostně před degradací krystalické struktury. Pravidelnost polymerního řetězce dovoluje jeho skládání do těsných uspořádání, čímž vznikají krystalické domény, které však omezují přístupnost polymerního řetězce působení enzymů. Degradace pak probíhá pouze povrchově, což vede k malé degradační rychlosti. [15]

V případě semikrystalických polymerů biodegradabilita závisí na amorfní struktuře. Molekuly v amorfních částech polymeru jsou uspořádány volně, jsou proto přístupnější napadení než krystalické části. Po degradování těchto amorfních částí se degradace může rozšířit i do krystalických částí. [16]

3.6.3 Hustota polymerní sítě

Biodegradace závisí na stupni zesítní polymeru. V případě vysoké hustoty polymerní sítě není možná penetrace rozpouštědly ani enzymy. Do určitého stupně zesítní enzym proniká do polymerní sítě, takže enzymaticky katalyzovaná degradace probíhá v celém objemu polymeru a nejen na jeho povrchu. [17]

3.6.4 Typ funkčních skupin a substituentů

Využitelnost substrátů se snižuje například jejich substitucí $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ nebo $-\text{CF}_3$. Tyto xenofory jsou většinou organismů cizí a jejich odstranění může uskutečnit jen velmi málo druhů. Významnou roli v degradovatelnosti látek hraje nejen typ xenoforu, ale i jejich počet a umístění na molekule. Obtížně rozložitelné jsou i sloučeniny, které ve své struktuře obsahují aromatický kruh. [12]

3.6.5 Aditiva

Polymerní přísady mají vliv na působení mikroorganismů. Biocidní přísady zeslabují účinek mikroorganismů, naopak přísady, jako jsou některé plastifikátory, mohou působit biosusceptibilně. [9]

3.7 Plasty se zkrácenou životností

Syntetické polymery jsou velmi odolné, a tedy většinou nebiodegradovatelné. Proto je snahou vyvíjet polymery se zkrácenou životností, což jsou takové materiály, které se díky aditivům nebo složení rozkládají rychleji. Využívají se zejména jako obalové materiály, protože při tomto použití není nezbytná dlouhodobá trvanlivost. Uvádí se, že tyto polymery by měly být během šesti měsíců rozloženy alespoň ze 60 %. Dále je nutné zabezpečit, aby snadná

rozložitelnost nebyla na úkor funkčních vlastností polymeru. Plasty se zkrácenou životností mohou být vyráběny z obnovitelných i z fosilních zdrojů. [6]

Tab. 1: Výroba plastů se zkrácenou životností [6]

| Princip výroby | Příklady polymerů |
|--|---|
| chemická syntéza na bázi fosilních zdrojů | polyester, polyesteramid, polyvinylalkohol |
| přímá fermentační syntéza | kyselina polyhydroxymáselná, polyhydroxvalerová |
| syntetická modifikace polymerů přírodního původu | deriváty škrobu a celulózy |
| směsné plasty na bázi obnovitelných a fosilních zdrojů | polyethylen s přídavkem škrobu |
| chemická syntéza biotechnologicky vyrobených surovin | kyselina polymléčná |

Pro rozklad plastů se zkrácenou životností se využívá nejvíce fotodegradace, termodegradace, chemická a biologická degradace. Tyto polymery jsou vhodné zejména ke kompostování. Při mikrobiální degradaci těchto polymerů dochází k následujícím chemickým pochodům:

1. dehydrogenace polymerů a adice vody, vznik alkoholů, které jsou oxidovány na mastné kyseliny,
2. adice volného kyslíku za vzniku hydroxyperoxidu, který se rozpadá a produkty reagují za vzniku alkoholů a dalších sloučenin, které jsou odbourávány až na kyselinu octovou nebo propionovou,
3. celulóza a některé termoplasty jsou přes pyruvát a acetylkoenzym-A převáděny do trikarboxylového cyklu. Vznikají tak kyselina citronová, jantarová, fumarová, jablečná atd.,
4. redukci dvojné vazby mohou vyvolat aktinomycety a některé bakterie štěpením amidové i esterové vazby. [6]

3.8 Testování biodegradability

Biodegradabilita polymerů se testuje metodami, které stanovují koncové produkty mikrobiálního metabolismu. Aby všechny požadavky na testování biologické rozložitelnosti polymerů byly splněny, vyvinula se řada metodik pokrývajících téměř celé spektrum prostředí, ve kterých polymery po jejich upotřebení končí.

Testy ve vodním prostředí simulují aerobní i anaerobní podmínky na skládce domovních odpadů, ale jsou použitelné také jako screening testy. Jejich hlavní výhodou je nízká cena a možnost zkoušet najednou více polymerů. Jestliže se očekává, že polymery skončí v půdě nebo na kompostu, pak je vhodné přidat ke standardnímu inokulu z čistírenských kalů mikroorganismy z půdy či kompostu. Konečné produkty biodegradace, které se stanovují v těchto testech, jsou u aerobní degradace CO_2 a H_2O a u anaerobní CH_4 , CO_2 a H_2O . Nulová biodegradabilita polymeru zjištěná při testech ve vodním prostředí neznamená, že se tyto polymery nebudou rozkládat v jiných podmínkách, např. při kompostování.

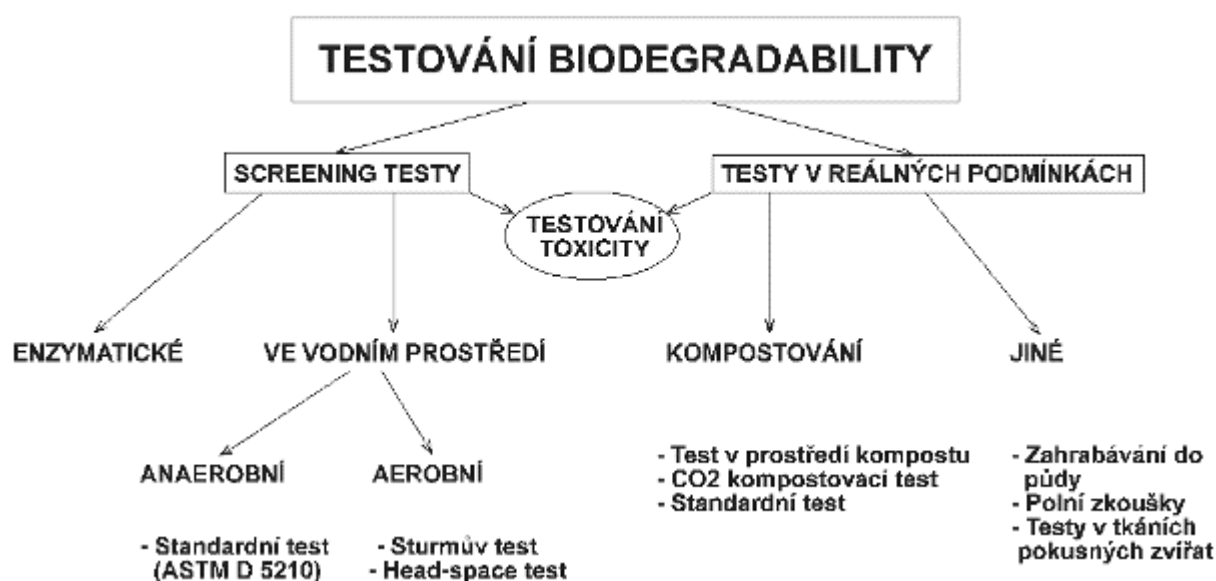
Příkladem kontrolovaného přirozeného aerobního rozkladu ve vodním prostředí je aerobní čištění odpadních vod. Anaerobní biodegradace se vyskytuje v říčních či jezerních sedimentech, na skládkách, anaerobních čistírnách odpadních vod, apod. V půdě a na kompostech se většinou jedná o kombinaci aerobní a anaerobní degradace.

Existují standardní metody (např. ASTM D 5209, ASTM D 5210), kterými se stanovuje stupeň biodegradability podle produkce koncových produktů mikrobiálního metabolismu, a to v procentech teoreticky dosažitelného množství mikrobiálních metabolitů. Pokud je potřeba přesně sledovat dráhy produktů biodegradace, používá se značených atomů ^{14}C . Takto značené materiály jsou však drahé a nevýhodou je také práce s radioaktivitou. [9, 18]

Jako screening testy mohou být použity i enzymatické testy, ale jen tehdy, když je známa struktura polymeru a enzymy specifické pro daný polymer jsou dostupné. U materiálů na bázi škrobu, které byly studovány enzymatickými testy, bylo dosaženo srovnatelných výsledků jako u jiných metodik.

Testy v kompostech, polní pokusy a zahrabávání do země se používají proto, že predikce postupu rozkladu polymeru v přirozeném prostředí je vcelku obtížná.

Před uvedením nového polymeru na trh jsou vyžadovány ekotoxikologické testy. Test toxicity by měl být proveden na konci testování biodegradability, protože v průběhu rozkladu vznikají nové sloučeniny. [18]



Obr. 2: Schéma testů biodegradability polymerů [18]

3.8.1 Screening testy

3.8.1.1 Sturmův test

Tento test je založen na měření uvolňovaného CO_2 v průběhu degradace. Uvolněné množství CO_2 udává okamžitou informaci o biokonverzi uhlíkatého řetězce polymeru na konečné metabolické produkty. [18]

3.8.1.2 Head-space test

V některých případech je nutné testovat najednou velké množství stejných vzorků pro statistické účely. Tehdy je vhodné použít některý ze screening testů založených na stanovování CO_2 v uzavřených baňkách s aerovaným médiem obsahujícím minerální živiny a inokulum mikroorganismů - např. head-space test, který je založen na stanovování oxidu uhličitého v plynné a kapalně fázi. [18]

3.8.1.3 Anaerobní degradace

V průběhu anaerobní biodegradace nejprve acidogenní bakterie štěpí organické látky na nižší metabolické meziprodukty, jako jsou alkoholy a nižší mastné kyseliny. Tyto sloučeniny jsou dále degradovány na acetát, CO_2 a H_2 . Po dokončení anaerobního rozkladu zůstávají jako konečné produkty CH_4 a CO_2 , které jsou využity pro určení stupně degradace polymeru. [18]

3.8.2 Testy v reálných podmínkách

3.8.2.1 Test v prostředí kompostu

Tento test je zaměřen na porovnávání biodegradability různých druhů plastů během kompostování. Stupeň zkompostování je určen z úbytků hmotnosti vzorků. Substrát je tvořen bioodpadem. Během kompostování se měří teplota, pH, relativní zásoba kyslíku v kompostu a produkce CO_2 . Vyhodnocení testu se provádí každý týden vizuálně (při tzv. překopávce kompostů) a na konci testu zvážení a případnými dalšími chemickými, mechanickými či fyzikálními testy. Podmínkou je, aby na konci kompostovacího procesu byla pozitivní kontrola zcela rozložena a teplota uvnitř bioreaktorů poklesla na teplotu okolního vzduchu. [18]

3.8.2.2 Standardní kompostovací test

Standardní kompostování test je založen na měření produkce CO_2 ve vzorku. Vzorek plastu v kompostu je udržován při určité teplotě, případně se určuje teplotní profil kompostování. Tato metoda však znázorňuje nedostatečně reálný proces. [18]

3.8.2.3 CO_2 kompostovací test

Tento test je také založen na stanovení CO_2 vzniklého při kompostování, ale teplota není udržována uměle, ale je výsledkem přirozené mikrobiální aktivity. V průběhu testu je určována teplota a pH a po jeho ukončení se měří poměr C/N, NH_4 , NO_3 , NO_2 , sušina, spalitelné látky a humifikace. [18]

3.9 Využití biodegradací

V současnosti jsou polymery jedním z nejběžnějších a nejvíce používaných materiálů. Tím se však zvyšuje podíl těchto materiálů v komunálním i průmyslovém odpadu. Jejich odstraňování ze životního prostředí se stává závažným problémem. Biodegradace se proto zdá být perspektivní metodou zneškodňování těchto odpadů.

3.9.1 Kompostování

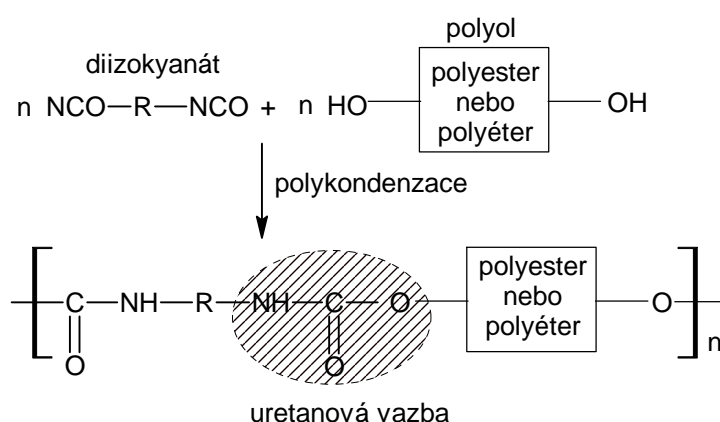
Kompostování je konkrétní aplikací biodegradace v praxi a je považováno jako nejvhodnější způsob rozkladu biodegradabilních obalových materiálů a polymerů. Je to řízený oxidativní proces, při kterém dochází k biologickému rozkládání a transformaci organické látky až na CO_2 , vodu, minerální soli a humus. Polymerní odpad se musí během kompostování rozpadnout natolik, aby zbytky polymeru nebyly rozpoznatelné od ostatního organického materiálu v konečném kompostu. [9, 18]

Průběh kompostování je určován druhy mikroorganismů a jejich aktivitou. Během tzv. termofilní fáze by teplota neměla překročit $60\text{ }^\circ\text{C}$, někdy ale může dosáhnout tak vysokých hodnot, že dojde k samovznícení. Teplo vzniká důsledkem metabolické aktivity. Výhodou tohoto procesu je i to, že vznikající teplo může zničit patogenní mikroorganismy, které mohou být přítomny v odpadu. Po poklesu teploty, který je dán snížením intenzity metabolismu mikroorganismů, přechází kompost do tzv. maturační (mezofilní) fáze. pH obvykle během kompostování stoupá nad 8 a pak opět postupně klesá přibližně na 7. Hodnota pH ovšem závisí hlavně na množství přítomného O_2 a na vlhkostním režimu kompostu. Poměr C/N je důležitý pro rozvoj mikroorganismů. Jeho optimální hodnota se pohybuje v rozmezí 20 - 40. Poměr C/N se během správně prováděného kompostování snižuje, což závisí na množství organického uhlíku přeměněného do formy CO_2 a míře denitrifikace. Velikost částic substrátu určuje velikost povrchu, který je přístupný pro mikroorganismy. Společně s vlhkostí má také vliv na množství vzduchu v kompostu, a tím na zásobu kyslíku. [9, 13, 18]

4 MOŽNOSTI MIKROBIÁLNÍ DEGRADACE KONKRÉTNÍCH LÁTEK

4.1 Polyuretany

Polyuretany (PUR) je obecný termín používaný pro polymery odvozené z kondenzace polyizokyanátů a polyalkoholů (polyolů), které obsahují uretanové vazby. Jako polyalkoholy se nejvíce používají polyethery nebo polyestery, proto se rozlišují dva nejčastější typy PUR: PUR na bázi polyesteru a PUR na bázi polyetheru. Polyizokyanáty zahrnují aromatické i alifatické sloučeniny. Nejvíce používané jsou toluendiizokyanát a difenylmethandiizokyanát. Protože izokyanát při reakci s vodou produkuje oxid uhličitý, pěnové PUR se vyrábí tak, že během výrobního procesu se k němu přidává malé množství vody. [19]



Obr. 3: Chemická struktura polyuretanu [19].

PUR se používají od 40. let minulého století a dnes jsou základním materiálem se širokým použitím v mnoha průmyslových odvětvích. PUR se vyskytují v různých formách závislých na chemické struktuře polyizokyanátů a polyolů (počet funkčních skupin nebo molekulová hmotnost). PUR se mohou používat jako pěny, elastomery, laky, lepidla, elastická vlákna či jako umělá kůže. Největší poptávka z těchto forem je po pěnách, jejich produkce činí zhruba 2 – 3 % z celkové produkce všech plastů. PUR pěny se používají jako těsnění, tepelná izolace a konstrukční materiál.

Přestože syntetické polymery nejsou obecně biodegradovatelné, PUR, především PUR na bázi polyesteru, je náchylný k napadení mikroorganismy. Z tohoto důvodu nebyl dříve tento PUR považovaný za užitečný. Znečištění životního prostředí polymerním odpadem se však v poslední době stává závažným problémem, a proto PUR na bázi polyesteru přitahuje pozornost právě díky své biodegradovatelnosti.

Pro použití PUR jakožto biodegradovatelného plastu jsou vedle studií o chemii PUR materiálů důležité také studie o mikroorganismech a enzymech, které PUR degradují, a degradačních mechanismech. Informace o enzymech, které tento polymer rozkládají, jsou užitečné pro syntézu a hodnocení nových biodegradovatelných PUR. Bohužel mnoho studií o mikrobiální degradaci PUR jsou zaměřeny naopak na prevenci mikrobiálního rozkladu.

Proces mikrobiální degradace může být rozlišen na degradaci uretanové vazby a degradaci polyalkoholových částí. Degradabilita PUR je velmi ovlivněna chemickou strukturou polyolu, ze kterého je vyroben (esterový, etherový typ). [19]

4.1.1 Biodegradace uretanové vazby

Uretanová vazba se vyskytuje jak v PUR na bázi esteru, tak v PUR na bázi etheru. Uretanová sloučenina o nízké molekulové hmotnosti může být některými mikroorganismy hydrolyzována. Tato hydrolyza je katalyzována esterázami. Ovšem o degradaci uretanových vazeb v PUR je toho známo relativně málo. Stále není objasněno, zda je uretanová vazba v PUR hydrolyzována přímo nebo zda napřed dochází k rozpadu na nízkomolekulární sloučeninu. [19]

4.1.2 Biodegradace PUR na bázi polyesteru

PUR na bázi polyesteru obsahují esterové vazby, které jsou náchylné k hydrolyze. Hydrolytické štěpení esterových vazeb v tomto PUR způsobují enzymy PUR-esterázy. [19] Studium mechanismu bylo zjištěno, že degradace PUR je výsledkem synergického působení mezi endopolyuretanázami a exopolyuretanázami. Endoenzymy štěpí molekulu PUR v náhodných místech polymerního řetězce, což snižuje jeho pevnost. Exoenzymy naopak působí na vazby mezi monomerními jednotkami postupně od konce řetězce, degradovaný PUR tak vykazuje jen malou změnu v pevnosti. [20]

Enzymy působí rychleji, je-li polymer rozpustný ve vodě, proto vzhledem k nerozpustnosti PUR ve vodě musí mít enzymy degradující PUR schopnost přilnout k jeho povrchu. Bylo zjištěno, že endoenzymy jsou pevné, nerozpustné a jsou schopné hydrofobní interakce s povrchem nerozpustného PUR, zatímco rozpustné exoenzymy působí při degradaci PUR spíše katalyticky. Zdá se, že každý typ hraje jinou roli při degradaci PUR. Hlavní a tedy nezbytnou bude pevná esteráza spojená s membránou, endoenzym, zajišťující buněčný kontakt mikroorganismu s nerozpustným PUR substrátem a umožňující hydrolyzu PUR v náhodných místech na rozpustné metabolity. Rozpustná mimobuněčná esteráza, exoenzym, teprve po spojení se substrátem zajistí hydrolyzu PUR od konce řetězce na menší jednotky, které budou schopné metabolického rozkladu na rozpustné produkty, a umožní tak lepší přístup enzymů do částečně degradovaného polymeru. [20] Esteráza hydrolyzuje polyesterový řetězec PUR na diethylenglykol a kyselinu adipovou. [9]

4.1.2.1 Biodegradace plísněmi

PUR polyesterového typu jsou náchylnější k degradaci pomocí plísní než jiné PUR. První systematická studie degradace PUR mikroorganismy byla uskutečněna v roce 1968, kdy bylo syntetizováno asi 100 druhů PUR a testována jejich degradabilita sedmi druhy plísní (*Aspergillus niger*, *A. flavus*, *A. versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Aureobasidium pullulans*, *Trichoderma* sp. a *Chaetomium globosum*). Bylo zjištěno, že PUR je rezistentní k degradaci, pokud je postranní řetězec umístěn v polyesterové části a degradace je také ovlivněna určitým izokyanátem použitým při syntéze. [19]

V jiné studii byly vybrány plísně *Fusarium solani*, *Curvularia senegalensis*, *Aureobasidium pullulans* a *Cladosporium* sp. k degradaci koloidního PUR. Nejvyšší degradační aktivitu PUR vykazovala plíseň *Curvularia senegalensis*, ze které byla izolována mimobuněčná

polyuretanáza vykazující aktivitu exoenzymu esterázy. Protein měl molekulovou hmotnost 28 000 Daltonů a byl stálý i při zahřátí na 100 °C po dobu 10 minut. Degradace těmito plísněmi vyžaduje přidání některých živin. [21] Ve skutečnosti dodnes neexistuje žádná studie o plísni degradující PUR, která by PUR využívala jako jediný zdroj uhlíku.

Některé plísně degradující PUR produkují extracelulární esterázy, proteázy a ureázy v přítomnosti PUR, ale vztah mezi těmito enzymy a degradací PUR je stále nejasný. [9]

4.1.2.2 Biodegradace bakteriemi

PUR mohou degradovat i bakterie, a to jak gram-pozitivní, tak gram-negativní. Z kousků PUR uložených po 28 dní v půdě bylo izolováno 16 druhů bakterií. Z nich *Corynebacterium* sp. B6, B12 a *Enterobacter agglomerans* B7 vykazovaly největší degradační aktivitu. Proto byly zkoumány dále a po 14 dnech další kultivace byla pozorována ztráta hmotnosti a snížení pevnosti testovaného PUR. Tyto bakterie vyžadovaly doplnění živin (kvasnicový extrakt), neboť nevyužívaly PUR jako zdroj živin, ale jeho degradace byla výsledkem kometabolismu. [19]

Pět bakteriálních kmenů bylo izolováno poté, co byl polyuretanový film uložen v půdě po dobu 6 měsíců. Byly to bakterie *Bacillus* sp. AF8, *Pseudomonas* sp. AF9, *Micrococcus* sp. AF10, *Arthrobacter* sp. AF11 a *Corynebacterium* sp. AF12. [9]

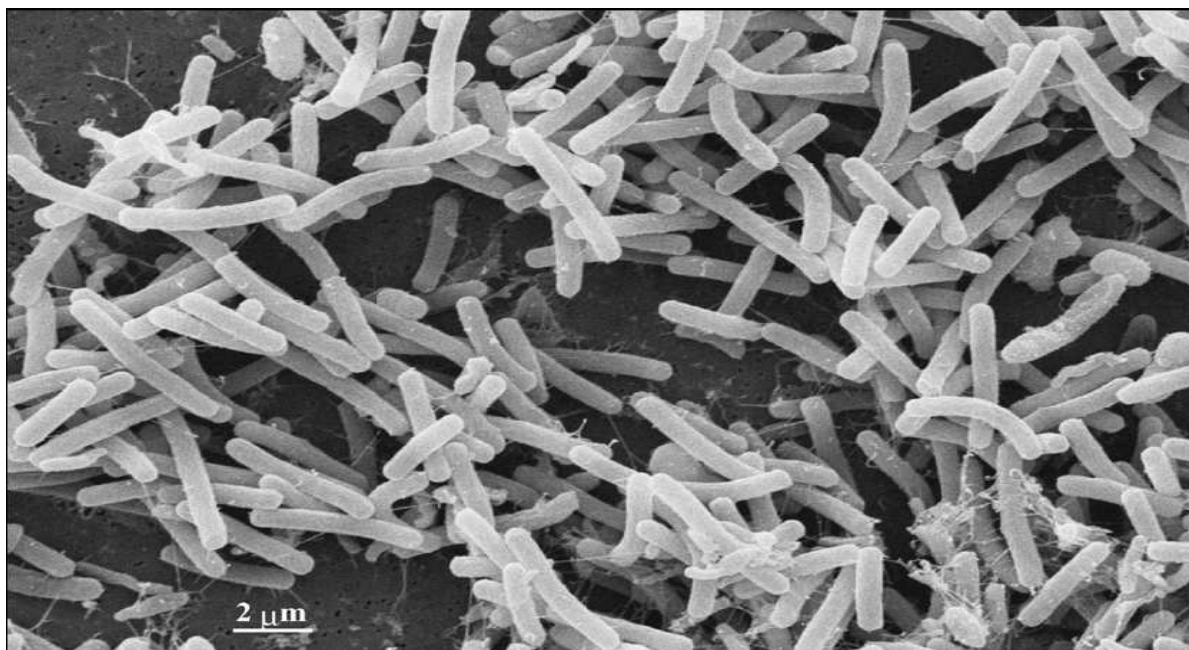
Bakterie *Pseudomonas chlororaphis*, která degraduje PUR, produkuje enzymy polyuretanázy. Studovala se degradační aktivita těchto purifikovaných polyuretanáz, PueA a PueB. Nejdříve proběhla polymerace nízkomolekulárního uretandiolu katalyzovaná lipázou na PUR esterového typu. Ten byl ihned degradován v organickém rozpouštědle na cyklický oligomer, který mohl být znovu lipázou polymerizován. [9]

Comamonas acidovorans kmen TB-35 je gram-negativní bakterie, která je schopná využívat pevný PUR jako jediný zdroj uhlíku. Pokud sloužil PUR jako základní zdroj uhlíku, byl kompletně degradován za 7 dní, pokud sloužil jako zdroj uhlíku i dusíku, zdegradoval ze 48 %. Dále byly zkoumány metabolity vzniklé degradací kmenem TB-35 a bylo zjištěno, že produkty jsou odvozeny od polyesterové části PUR a jsou výsledkem hydrolytického štěpení esterové vazby. Kmen TB-35 obsahuje oba enzymy esterázy, jak rozpustný mimobuněčný exoenzym, tak i endoenzym PUR-esterázu vázaný na membránu bakterie, ale pouze tento vázaný enzym je účinným katalyzátorem degradace většiny PUR polyesterového typu. Tento enzym má ze všech enzymů, které mají schopnost PUR degradovat, jedinečné vlastnosti. Z kmene TB-35 byl naklonován strukturní gen, *pudA*, který měl molekulovou hmotnost 62 000 Daltonů a tepelnou stabilitu do 65°C. [22] Ukázalo se, že PUR je enzymem degradován ve dvou krocích: prvním je hydrofobní adsorpce na povrch PUR a druhým je hydrolýza esterové vazby v PUR. Tím bylo zjištěno, že enzym má hydrofobní doménu, kterou se váže na povrch PUR a katalytickou doménu. Předpokládá se, že doména, kterou se enzym váže na povrch PUR, je nezbytná pro degradaci. [19]

4.1.3 Biodegradace PUR na bázi polyetheru

Zatímco PUR polyesterového typu je relativně snadno mikroorganismy degradovatelný, PUR na bázi polyetheru je značně rezistentní k mikrobiálnímu napadení. Několik studií se zabývalo testováním biodegradability tohoto typu PUR, ale jen jedna přinesla pozitivní výsledky. V té se uvádí, že některé druhy tohoto PUR (Biomer a Tuftane) byly degradovány bakterií *Staphylococcus epidermidis*, konkrétně kmenem KH11, ovšem i tato degradace probíhala jen

velmi pomalu. Předpokládá se, že odolnost PUR polyetherového typu je způsobena degradačním mechanismem, který zahrnuje vnější depolymeraci, zatímco mechanismus u PUR na bázi polyesteru probíhá jako depolymerace vnitřního typu. [19]



Obr. 4: Čistá kultura bakterií schopná degradovat ve vodě rozpustný PUR [10]

4.2 Termoplastické polyolefiny

4.2.1 Polyethylen

Syntetické polyalkeny (polyolefiny) jsou inertní materiály, jejichž kostru tvoří pouze dlouhý uhlíkatý řetězec. Tato charakteristická struktura je zodpovědná za to, že polyolefiny nejsou náchylné k mikrobiálnímu ataku. Nicméně, některé organismy mohou využívat polyolefiny s nízkou molekulovou hmotností. Biodegradace vždy následuje po fotodegradaci nebo chemické degradaci.

Polyethylen je jedním ze syntetických polymerů, který je vysoce hydrofobní a má vysokou molekulovou hmotnost. V původní formě není biodegradovatelný, proto používání polyethylenu jako obalového materiálu představuje závažný problém, co se týče životního prostředí. Aby byl PE biodegradovatelný, musí se pozměnit jeho stupeň krystalinity, molekulová hmotnost a mechanické vlastnosti, které jsou zodpovědné za odolnost vůči biodegradaci. Toho může být dosaženo snížením jeho hydrofobnosti a také redukcí délky polymerního řetězce oxidací.

Některé studie hodnotily biodegradovatelnost PE měřením změn fyzikálních vlastností nebo pozorováním mikrobiálního růstu po expozici mikroorganismům či enzymům, avšak nejčastěji měřením uvolňování CO₂. [9]

Biodegradace PE je možná dvěma mechanismy: hydro-biodegradace (degradace se iniciuje hydrolýzou a následně probíhá biodegradace) a oxo-biodegradace (biodegradace iniciovaná předchozí oxidací). Tyto mechanismy odpovídají modifikacím PE, kdy se k PE přidává škrob a prooxidant, které se používají při syntéze biodegradovatelného PE. PE ve směsi se škrobem

obsahuje souvislou škrobovou fázi, která zajišťuje hydrofilitu materiálu, a proto může být katalyzována amylázami. Mikroorganismy mohou snadno přistoupit, napadnout a odstranit tuto část. Hydrofilní PE je pak postupně hydro-biodegradován. V případě přidání prooxidantu, biodegradace nastává po fotodegradaci a chemické degradaci. [9, 23]

Některé plísně a druhy *Streptomyces* mají schopnost napadat PE, který obsahoval 6 % škrobu. Bylo izolováno 8 druhů *Streptomyces* a dvě plísně, *Mucor rouxii* NRRL 1835 a *Aspergillus flavus*. [24]

Dále byly z povrchu PE izolovány plísně *Fusarium* sp. AF4, *Aspergillus terreus* AF5 a *Penicillium* sp. AF6 poté, co byly PE kousky o nízké hustotě uloženy do půdy smíchané s kalem na 10 měsíců. Schopnost těchto kmenů plísni tvořit na PE biofilm byla připsána postupnému snižování hydrofobicity na PE povrchu. [9]

V další studii byla izolována plíseň *Penicillium simplicissimum* YK při degradaci PE bez jakýchkoli aditiv. K aktivaci inertního materiálu bylo na počátku použito UV záření. PE byl také ponořen do kyseliny dusičné při 80 °C po dobu šesti dnů. [25]

Degradace PE je tedy kombinovaný fotodegradační a biodegradační proces. Nejdříve se získají buď abiotickou oxidací (UV záření) nebo tepelným ošetřením základní abiotické prekurzory. Poté jsou tyto produkty oxidace s nízkou molekulovou hmotností degradovány vybranými termofilními mikroorganismy, a tím se biodegradace dokončí. [9]

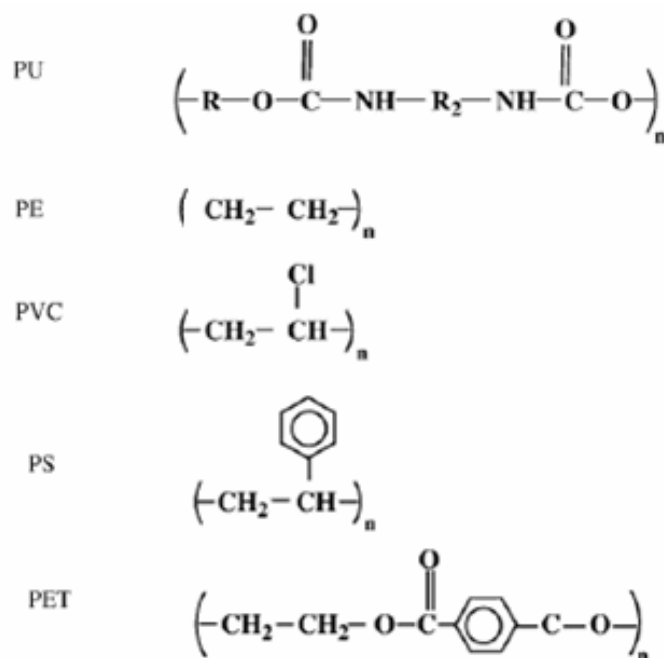
4.2.2 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid je plast, který odolává opotřebení i chemikáliím a málo vstřebává vlhkost. PVC se nejvíce využívá ve stavebnictví na roury a armatury, izolaci elektrického vedení, jako podlahová krytina a umělá kůže. Dále se používá na výrobu podrážek bot, zahradních hadic i textilu. Mnoho studií se zabývá termální degradací a fotodegradací PVC, ale jen pár biodegradací tohoto plastu. Uvádí se, že PVC o nízké molekulové hmotnosti může být biodegradován dřevokaznými houbami [9]. V přírodních podmínkách vstupuje tato skupina hub do koloběhu organických látek mineralizací lignocelulóz. Část těchto hub je schopna rozkládat lignin, jednu z nejodolnějších přírodních sloučenin. Lignolytické dřevokazné houby jsou charakterizovány nespecifickými enzymy, které se na tomto procesu podílejí. [26] Proto bylo zjišťováno, zda mají tyto houby schopnost degradovat i odolný PVC. Největší degradační aktivitu vykazovaly kmeny *Poliporus versicolor*, *Pleurotus sajor caju*, *Phanerochaete chrysosporium* ME 446, *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus sapidus*, *Pleurotus eryngii* a *Pleurotus florida*. Optimální pH pro růst těchto hub bylo stanoveno na 4,5. [27]

4.2.3 Polystyren

Polystyren je syntetický plast, který se používá například k výrobě nádobí na jedno použití, jako obalový materiál, případně v elektronice. PS je využíván pro jeho lehkost, tvrdost a výbornou tepelnou izolační schopnost. PS je nerozpustný, velmi stabilní materiál, proto o jeho biodegradaci existuje jen velmi málo studií. Většina z nich se zabývá biodegradací styrenu, tedy monomeru, případně oligomeru. [9]

Pouze 1,5 – 3 % polystyrenu bylo degradováno v půdě během 4 měsíců, i když je pravděpodobné, že degradace proběhla jen díky metabolismu monomerů a dimerů přítomných v PS. Po obohacení 1,3-difenylbutanem, nasyceným styrenovým dimerem, byla izolována směsná kultura obsahující druhy *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Micrococcus* a *Nocardia*. [28]



Obr. 5: Struktury konvenčních polymerů [9]

4.3 Plasty se zkrácenou životností

V současnosti se vyrábí řada syntetických polymerů, které kritéria biodegradovatelnosti splňují. K nejvýznamnějším patří kyselina polymléčná (PLA), poly-ε-kaprolakton (PCL), poly(vinylalkohol) (PVOH), dále alifatické polyestery na bázi diolů a dikarboxylových kyselin a aromaticko-alifatické kopolyestery. Ve většině případů jsou však ceny těchto polymerů několikanásobně vyšší ve srovnání s polyolefiny, což značně omezuje možnosti jejich technických aplikací. [1]

4.3.1 Alifatické polyestery

4.3.1.1 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) je lineární alifatický polyester získaný polykondenzací biotechnologicky získané kyseliny mléčné nebo katalyticky otevřeného cyklického diesteru kyseliny mléčné. Esterová vazba v PLA je citlivá jak k chemické hydrolýze, tak enzymatickému štěpení. PLA je často míchána se škrobem, aby se její biodegradabilita ještě zvýšila a navíc i snížila cena. Na druhou stranu, křehkost PLA smíšené se škrobem se může stát hlavní nevýhodou při jejím využití. K odstranění této limitace se proto používají různé plasticizátory (glycerol, sorbitol, triethyl citrát). [9]

PLA se používá na výrobu jednorázových šálků, misek či květináčů. Je také absorbována v tělech živočichů i lidí, proto našla uplatnění i v medicíně, třeba jako chirurgické šicí nitě. [29] Vzhledem ke své dobré pevnosti nahradila v některých využitích polystyren nebo PET. PLA je plně biodegradovatelná v kompostu, kde je dosaženo minimálně 60 °C. Prvním krokem degradace PLA trvajícím asi dva týdny je hydrolýza, která vede k ve vodě

rozpustným produktům a kyselině mléčné. Rozmanité mikroorganismy pak způsobují rychlou metabolizaci těchto produktů až na CO₂, vodu a biomasu. Mezi mikroorganismy, které se podílí na degradaci PLA patří *Fusarium moniliforme*, *Penicillium Roquefort*, *Amycolatopsis* sp., termofilní bakterie *Bacillus brevis*, dále *Rhizopus delemer*, *Tritirachium album* a *Comamonas acidovorans*. [30]

4.3.1.2 Poly-ε-kaprolakton

Poly-ε-kaprolakton (PCL) je syntetický polymer, který je mikroorganismy snadno odbouratelný. Vyrábí se z něj mulčovací folie, folie pro pěstování jedlých vodních řas (v Japonsku), květináče, systémy pro pomalé uvolňování léčiv. Mikroorganismy degradující PCL jsou v prostředí široce rozšířené. [9, 29]

PCL s relativně vysokou molekulovou hmotností je degradován plísní *Penicillium* sp. 14-3 a kvasinkou *Cryptococcus laurentii*. Mikroorganismy *Aspergillus fischeri*, *A. flavus*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum* a *Fusarium* sp. mohou degradovat PCL o relativní molekulové hmotnosti v rozmezí 7 130 – 35 000. PCL o vysoké relativní molekulové hmotnosti (67 300) je degradován termotolerantním *A. fumigatus* ST-01 a termofilním *Thermoascus aurantiacus*. PCL také může být také rozkládán různými typy esteráz a lipáz, zejména lipázami *Rhizopus delemer* a *R. arrhizus*. [30]

Také některé fytopatogenní houby degradují PCL, např. *Fusarium*. V tomto případě depolymerázami PCL jsou pravděpodobně enzymy kutinázy. [31]

4.3.1.3 Polybutylen sukcinát

Polybutylen sukcinát (PBS) je biodegradabilní syntetický alifatický polyester, který má podobné vlastnosti jako PET. PBS je většinou míchán s jinými sloučeninami, např. se škrobem nebo adipátem, aby jeho použití bylo ekonomičtější. PBS má výborné mechanické vlastnosti, a proto se využívá v široké škále aplikací. Používá se jako mulčovací folie, balicí folie či sáčky. PBS je hydro-biodegradovatelný, tzn., že prvním krokem degradace je hydrolýza. Hydrolýze podléhají esterové vazby, což má za následek snižování molekulové hmotnosti, a tím je posléze umožněn rozklad mikroorganismy. Rychlost degradace je 50 % PBS za měsíc (platí pro 40 μm tenký film ponechaný v půdě). [9]

4.3.2 Aromaticko-alifatické kopolyestery

Aromaticko-alifatické kopolyestery (AAC) jsou kombinací vlastností biodegradovatelných alifatických polyesterů a pevnosti a odolnosti aromatických polyesterů. Tato třída biodegradovatelných polymerů se zdá být řešením otázky, zda existuje polymer, který by byl zcela biodegradovatelný a zároveň měl vlastnosti jako běžné polymery (např. polyethylen). Přestože AAC má zřejmé výhody, jeho zavedení do praxe se potýká s problémy, zejména legislativními. Některé státy (např. Německo) rozlišují biodegradovatelné polymery na ty, které jsou vyrobené z obnovitelných zdrojů a na ty, které pocházejí z fosilních (to je případ AAC). Právě v Německu musí biodegradovatelný polymer pocházet alespoň z 50 % z obnovitelných zdrojů, aby mohl být schválen. [9]

Ačkoliv AAC je na bázi fosilních zdrojů, je biodegradovatelný a může být rozložen v kompostu. Kvůli snížení ceny se k AAC přidává škrob. V mikrobiálně aktivním prostředí je degradován během 12 týdnů. V prostředí kompostu jsou při rozkladu AAC nejvíce aktivní

termofilní aktinomycety. Screeningovým testem bylo zjištěno, že kmen *Thermobifida fusca* DSM 43793 je nejúčinnějším mikroorganismem při degradaci AAC (konkrétně kopolyesteru z butan-1,4-diolu, tereftalové kyseliny a adipové kyseliny). Z *Thermobifida fusca* byla izolována hydroláza s teplotním optimem 65 °C. Tento enzym je dokonce schopen degradovat PET. Specifické modifikace aktivního místa tohoto enzymu tak otevírají do budoucna nové možnosti PET recyklace. [9, 32]

Vyrábí se různé typy tohoto polymeru lišících se délkou řetězce a způsobem větvení, což umožňuje jeho rozličné použití. AAC se ze všech biodegradovatelných polymerů nejvíce podobá polyethylen. AAC splňují i požadavky na přilnavé folie jako je průhlednost, pružnost, nezamlžuje se, proto se tyto materiály hodí i k balení potravin. [9]

4.3.3 Modifikovaný polyethyltereftalát

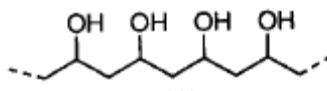
Jedná se o modifikovaný PET obsahující monomery, jako je ether, amid nebo alifatické monomery, které vytváří slabší vazby náchylné k biodegradaci. Mechanismus zahrnuje kombinaci hydrolýzy esterové vazby a enzymatický atak etherové nebo amidové vazby. [9]

4.3.4 Ethylenvinylalkohol

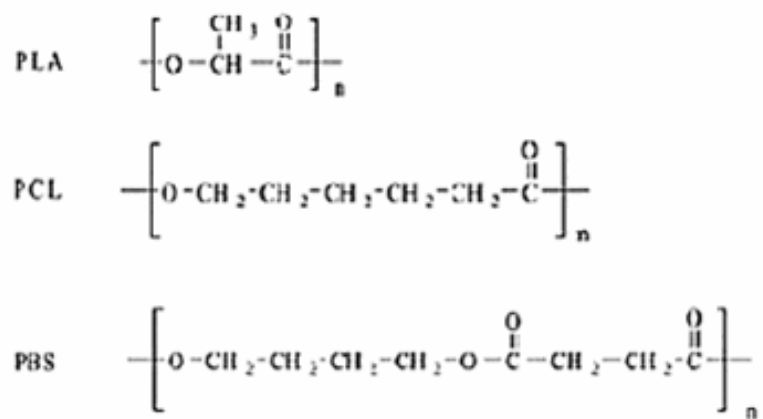
Ethylenvinylalkohol (EVOH) je ve vodě rozpustný syntetický polymer, který se používá jako ochranná vrstva před plyny, zejména kyslíkem. Z EVOH se vyrábí obaly na potraviny, což umožňuje díky jeho bariérovým vlastnostem zvýšit trvanlivost. Zároveň chrání před vnějšími vlivy, především proti pachům. Jeho vysoká cena však nedovoluje širší použití v dalších aplikacích. [9, 33]

4.3.5 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVOH) je ve vodě rozpustný syntetický polymer, který se vyrábí alkalickou hydrolýzou polyvinylacetátu. Proto PVOH obsahuje vždy určité množství polyvinylacetátových skupin, které jsou příčinou jeho kolísajících vlastností. [1] Používá se jako obalová folie, vyrábí se z něj chirurgické nitě a textilní vlákna. Polymer je degradován oxidací (enzymy oxidázami) za tvorby karbonylových skupin podél polymerního řetězce. Aktivované ketoskupiny jsou pak hydrolyzovány a zároveň je štěpena uhlíková kostra PVOH. PVOH je degradován některými kmeny *Pseudomonas* a také bakterií *Alcaligenes faecalis* KK314. [29, 34]



Obr. 6: Struktura PVOH [34]



Obr 7: Struktury biodegradovatelných alifatických polyesterů [9]

5 ZÁVĚR

Syntetické makromolekulární látky mohou být rozkládány mechanicky, chemicky a fyzikálně-chemicky. Všechny tyto typy degradací se běžně používají k rozkladu polymerních odpadních materiálů. Takto zpracované materiály jsou pak použitelné pro recyklaci. Při termodegradaci dochází k energetickému zhodnocení polymerů, kdy se využívá jejich vysokého spalného tepla. Výsledkem může být také zisk produktů využitelných jako paliva. Tyto metody však vždy vyžadují spotřebu energie. V případě spalování mohou navíc vznikat škodlivé spaliny. Proto se pozornost zaměřuje na možnost biodegradace polymerů, což je degradace pomocí mikroorganismů. Tento proces probíhá zcela přirozeně, není tedy třeba dodávat žádnou formu energie.

Problémem je však to, že konvenční polymery jsou odolné i vůči mikrobiálnímu napadení, čímž se stávají nebiodegradovatelnými, případně jejich rozklad trvá velmi dlouhou dobu. Výjimku tvoří například polyuretany. Proto je snahou vyvíjet nové typy polymerů, tzv. plastů se zkrácenou životností, které se v prostředí rozkládají rychleji. Během posledních deseti let bylo na trh uvedeno několik druhů plastů se zkrácenou životností. Zatím však nedosáhly takového využití jako konvenční polymery, a to hlavně vzhledem k jejich ceně. Ne vždy jsou také v prostředí plně odbouratelné a nebo je jejich biodegradabilita částečně na úkor funkčních vlastností.

Praktickým využitím biodegradace zatím zůstává jen kompostování, a to především k rozkladu plastů se zkrácenou životností.

Biodegradace polymerů je tedy spíše ve fázi výzkumu. Jejím studiem se však získává mnoho poznatků jak o mikroorganismech, které mají schopnost degradace, o degradačních enzýmech a jejich genech, tak o polymerních strukturách, které jsou k biodegradaci vhodné. Tyto poznatky jsou nezbytné k tomu, aby bylo možné navrhnout nové biodegradovatelné polymery a dále jsou důležité pro vývoj a množení mikroorganismů využitelných k biodegradaci. Vzhledem k celosvětově rostoucí spotřebě polymerů a jejich negativnímu dopadu na životní prostředí přináší pokračování ve výzkumu velkou naději pro budoucnost.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Ducháček, V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd., Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6
- [2] Makromolekulární chemie I [online]. 2005 [cit. 2008-03-17]. Dostupné z: <http://vitani-prvnacku.ic.cz/podkl/Skripta_MMCH_I.pdf>
- [3] WPI Mechanical Engineering: Polymer degradation [online]. 1995-2008. [cit. 2008-03-17]. Dostupné z: <<http://www.me.wpi.edu/People/Sisson/Polymers/>>
- [4] Nekovový odpad [online], 2006 [cit. 2008-04-08]. Dostupné z: <http://etext.czu.cz/img/skripta/64/tf_43c-1.pdf>
- [5] Zpracování použitých PET láhví: referát [online]. 2006 [cit. 2008-04-06]. Dostupné z: <<http://ireferaty.lidovky.cz/323/1253/Zpracovani-pouzitych-PET-lahvi>>
- [6] Budoucnost je v recyklaci: Odpady ihned.cz [online], 2001 [cit. 2008-04-15]. Dostupné z: <<http://odpadysevis.ihned.cz>>
- [7] Honzík, R.: Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace. *Biom.cz* [online]. 2004-08-18 [cit. 2008-03-19]. Dostupné z: <<http://biom.cz/index.shtml?x=194542>>. ISSN: 1801-2655
- [8] Encyclopedia of polymer science and technology/ Degradation to magnetic polymers. Vol. 6, 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. s. 735. ISBN 0-471-28781-4 (v. 5-8)
- [9] Shah A. A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S.: Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2008 [cit. 2008-04-10]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [10] Gu, J.-D.: Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*. [online]. 2003 [cit. 2008-04-10]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [11] Grima S.: Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations, *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2004-02-11 [cit. 2008-04-12]. Dostupné z: <<http://www.springerlink.com>>. ISSN: 1572-8900
- [12] Horáková, D.: Bioremediace. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2000. ISBN 80-7080-416-5.
- [13] Novotný Č.: *Biodegradace a biotechnologie*. Vyd. 1., Ostrava: Ostravská univerzita, 2005. 96 s. ISBN: 80-7368-096-3

- [14] Hawkins W.L.: *Polymer Stabilization*. New York: Wiley Interscience. 1972
- [15] Young R.J., Lovel P.A.: *Introduction to Polymers*, London: Chapman & Hall. 1994
- [16] Yoo E. S., Im S. S.: Effect of Crystalline and Amorphous Structures on Biodegradability of Poly(Tetramethylene Succinate). *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2004-10-28 [cit. 2008-03-25]. Dostupné z: <<http://www.springerlink.com>>. ISSN: 1572-8900
- [17] Kopeček J., Rejmanová P., Chytrý V.: *Makromolekulární Chemie*. 1981. 182: 799
- [18] Slejška, A.: Testování biodegradability. *CZ BIOM* [online]. 1997 [cit. 2008-04- 07]. Dostupné z: <http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr_test.html>
- [19] Nakajima-Kambe, T., et al.: Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 1999 [cit. 2008-04-15]. Dostupné z: <<http://www.springerlink.com>>. ISSN 1432-0614.
- [20] Howard, G. T.: Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* [online]. 2002 [cit. 2008-04-16]. Dostupné z <<http://www.sciencedirect.com>>
- [21] Crabbe J. R.: Biodegradation of a colloidal ester-based polyurethane by soil fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation* [online]. 1994 [cit. 2008-04-17]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [22] Nomura N., Shigeno-Akutsu Y., Nakajima-Kambe T., Nakahara, T.: Cloning and sequece analysis of a polyurethane esterase of Comamonas acidovorans TB-35, and its primary structure. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 1998. 86: 339-345
- [23] Bonhomme S., Cuer A., Delort A.M., Lemaire J., Sancelme M., Scott C.: Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2003. 81: 441–452
- [24] El-Shafei H.A., Abd El-Nasser N.H., Kansoh A.L., Ali A.M.: Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and Streptomyces species. *Polymer Degradation and Stability*. 1998. 62: 361-365
- [25] Yamada-Onodera K., Mukumoto H., Katsuyaya Y., Saiganji A., Tani Y.: Degradation of polyethylene by a fungus, Penicillium simplicissimum YK. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2001 [cit. 2008-03-26]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>

- [26] Zadražil F.: Rozklad polyaromatických uhlovodíků (PAH) dřevokaznými houbami v půdě. *CZ BIOM* [online]. [cit. 2008-04-23]. Dostupné z: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb97PrVana/sb97PrVan_zadr.html>
- [27] Klrbas Z., Keskin N., Güner A.: Biodegradation of Polyvinylchloride (PVC) by White Rot Fungi. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 1999-09-01 [cit. 2008-04- 23]. Dostupné z: <<http://www.springerlink.com>>. ISSN: 1432-0800
- [28] Warhurst A. M., Fewson C. A.: Microbial metabolism and biotransformations of styrene. *Journal of Applied Microbiology*. 1994 [cit. 2008-04-18]. Dostupné z: <<http://www.blackwell-synergy.com>>
- [29] Shimao M.: Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*. [online]. 2001 [cit. 2008-04-22]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [30] Kim D. Y., Rhee Y. H.: Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2004-02-19 [cit. 2008-04-22]. Dostupné z: <<http://www.springerlink.com>>
- [31] Murphy, C.A., Cameron, J.A., Huang, S.J., and Vinopal, R.T. (1996). *Fusarium* polycaprolactone depolymerase is cutinase. *Applied and Environmental Mikrobiology* [online]. 1996 [cit. 2008-04-15]. Dostupné z: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov>>
- [32] Mueller R.-J.: Biological degradation of synthetic polyesters - Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry* [online]. 2006 [cit. 2008-04-22]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [33] Bariérové vlastnosti [online]. 2008 [cit. 2008-04-22]. Dostupné z: <<http://www.odbornaskola.cz/skripta/kopolymerEVAL.htm>>
- [34] Matsumura S.: Novel Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism. *Macromolecules* [online]. 1999 [cit. 2008-04-20]. Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/mamobx/1999/32/i23/pdf/ma990727b.pdf>>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|-------------|---|
| AAC | Aromaticko-alifatické kopolyestery |
| ASTM D 5209 | Standardní testovací metoda pro stanovení aerobní biodegradace plastů aktivovaným kalem |
| ASTM D 5210 | Standardní testovací metoda pro stanovení anaerobní biodegradace plastů aktivovaným kalem |
| EVOH | Ethylenvinylalkohol |
| PBS | Polybutylen sukcinát |
| PCL | Poly- ϵ -kaprolakton |
| PE | Polyethylen |
| PET | Polyethylen tereftalát |
| PLA | Kyselina polymléčná |
| PS | Polystyren |
| PUR | Polyuretan |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| PVOH | Polyvinylalkohol |